Untersuchungen über die Eignung der Selenphotoelemente zur UV-Dosimetrie.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt

von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

SIU-MOU TSAO

aus Changsha in China

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1939
Tag der Promotion: 17. Mai 1939

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk,
Berlin SW 68, Friedrichstr. 231

N 41

Referenten: Prof. Dr. W. Friedrich
Prof. Dr. A. Wehnelt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

I. Einleitung:
a) Aufgaben und Methoden der Ultraviolettdosimetrie . . 5
b) Vorliegende Untersuchungen an Selenphotoelementen . 9

II. Versuche an gewöhnlichen Photoelementen 9
a) Mittlere relative spektrale Verteilung 11
b) Unterschiede einzelner Photoelemente in der relativen spektralen Verteilung 11
c) Unterschiede einzelner Photoelemente in der Lichtausbeute 13
d) Alterung 13

III. Verbesserung der Selenphotoelemente zur UV-Messung 15

IV. Versuche an verbesserten Selenphotoelementen
a) Mittlere relative spektrale Verteilung 18
b) Unterschiede einzelner Photoelemente in der relativen spektralen Verteilung 18
c) Unterschiede einzelner Photoelemente in der Lichtausbeute 20
d) Alterung 20

V. Filter 20
a) Filterkombinationen mit ausschließlicher Durchlässigkeit im Ultraviolett 21
b) Filterdifferenzmethoden 22

Verzeichnis der Bilder und Tabellen.

Bild 1. Schaltung der Selenphotoelemente.

Bild 1a. Optische Apparaturen.

Bild 2. Mittlere relative spektrale Verteilung der gewöhnlichen Selenphotoelemente.

Bild 3. Änderung der spektralen Verteilung von gewöhnlichen Selenphotoelementen bei Bestrahlung.

Bild 4. Spektrale Durchlässigkeit des Lackes.

Bild 5. Konstruktion der verbesserten Selenphotoelemente.

Bild 6. Mittlere relative spektrale Verteilung der verbesserten Selenphotoelemente.

Bild 7. Änderung der spektralen Verteilung von verbesserten Selenphotoelementen bei Bestrahlung.

Bild 8. Relative spektrale Verteilung der Filterkombination (a) und des Filterdifferenzverfahrens (b).

Tab. 1. Innerer Widerstand der gewöhnlichen, unbelichteten Selenphotoelemente.

Tab. 2. Abweichung gewöhnlicher Photoelemente von relativer spektraler Verteilung.

Tab. 3. Absolute Abweichungen gewöhnlicher Photoelemente.

Tab. 4. Innerer Widerstand der verbesserten Selenphotoelemente.

Tab. 5. Abweichung der verbesserten Selenphotoelemente von relativer spektraler Verteilung.

Tab. 6. Absolute Abweichungen der verbesserten Selenphotoelemente von relativer spektraler Verteilung.

I. Einleitung.

a) Aufgaben und Methoden der Ultraviolettdosimetrie.

Seit ihrer Einführung in die Medizin und Technik hat die Ultraviolettstrahlung sehr rasch hohe Bedeutung gewonnen und wird in ausgedehntem Maße angewandt. Die Grundlage ihrer Verwendung in diesen beiden Wissensgebieten bilden die zahlreichen Arbeiten über die physikalisch-chemischen und biologischen Reaktionen durch Ultraviolettstrahlung.

Die physikalisch-chemischen Wirkungen der UV-Strahlung sind an einer sehr großen Anzahl von Prozessen studiert worden[1]), von denen hier nur der innere und äußere Photoeffekt und die Wirkung auf die photographische Platte erwähnt werden sollen.

Von den biologischen Wirkungen[2]) sind vor allem zu nennen die Erythemwirkung mit nachfolgender Pigmentierung, die neuerdings eingehender untersuchte direkte Pigmentierung ohne vorausgehendes Erythem, die Umwandlung des Ergosterins in das rachitisverhütende Vitamin D sowie das Tachysteron, das ähnliche Wirkungen wie das Hormon der Epithelkörperchen besitzt und die bakterizide Wirkung. Weiter sind physikalische und chemische Veränderungen der Haut sowie hämolytische und eiweißkoagulierende Wirkungen eingehend geprüft. Neben den direkten Wirkungen auf Nerven, Muskulatur, Auge, Fermente und Gifte sind auch die indirekten Wirkungen auf Stoffwechsel, Blut, Kreislauf, Atmung, Verdauung, Ausscheidung, endokrines System, Körpertemperatur, Psyche und Milchproduktion untersucht worden. Weiter sind Arbeiten über die mutationsauslösende Wirkung der UV-Strahlung zu erwähnen.

Aufbauend auf diese Untersuchungen ist die UV-Strahlung in der Medizin zur Behandlung der verschiedensten Hauterkrankungen sowie in immer steigendem Maße auch zur Therapie bei inneren Krankheiten herangezogen worden. Besonders große Erfolge wurden mit der von Finsen eingeführten Lupusbehandlung sowie mit der von Bernhard und Rollier erstmals systematisch angewandten Sonnentherapie bei der sogenannten chirurgischen Tuberkulose erzielt. Wichtig ist in der letzten Zeit der Ersatz der natürlichen Sonnenstrahlung für den Großstadtmenschen und den unter Tage arbeitenden Bergmann durch künstliche Ultraviolettstrahler geworden. Heim-

[1]) Plotnikow, Photochemie.
[2]) Ellinger, Die biologischen Grundlagen der Strahlentherapie.

bestrahlungsgeräte werden in allen sonnenarmen Ländern bereits in ausgedehntem Maße verwandt, und der Bestrahlung in Bergwerksbetrieben wird immer mehr Aufmerksamkeit zugewandt.

Auch in der Technik hat die UV-Strahlung wichtige Anwendungsgebiete gefunden. Zu nennen sind die Lumineszenzanalysen in der durch ein Schwarzglasfilter ausgefilterten UV-Strahlung, die Luminophorlampen, in deren Innern sich ein Quecksilber-Hochdruckentladungsrohr befindet, dessen UV-Strahlung Phosphore an der Innenwand des Glaskolbens zum Leuchten anregt, weiter die Verwendung der photoelektrischen Wirkung zur Messung von Strahlung und zur Betätigung von Relais, die Einleitung und Beschleunigung von Alterungsprozessen, z. B. bei Getränken und bei Lackleder in der photochemischen Industrie sowie die bleichende Wirkung der UV-Strahlung und die Bildpauserei. In engem Zusammenhang mit den biologischen Wirkungen steht die Anwendung der UV-Strahlung zur Desinfektion, die auf der bakterientötenden Eigenschaft beruht. Sie wird benutzt zur Entkeimung von Wasser und von Kühlhäusern, Operationssälen sowie in der Konservierung, in der kosmetischen Industrie und zur Getreideentdumpfung. Zur technischen Anwendung gehört weiter auch die bereits erwähnte Herstellung des Vitamines D und des Tachysterons aus dem Ergosterin.

Für diese sorgfältige Anwendung der UV-Strahlung ist es notwendig, die UV-Strahlung genau messen und dosieren zu können, wobei unter „dosieren" die Errechnung der zu erwartenden Wirkung auf Grund einer vorhergehenden Messung zu verstehen ist. Dies ist um so notwendiger, als auch eine Reihe von schädlichen Wirkungen der UV-Strahlung bekannt sind, vor allem die Erzeugung von Hautverbrennungen und Bindehautentzündungen sowie die bei Tieren eindeutig nachgewiesene krebserzeugende Wirkung, die möglicherweise auch beim Menschen von Bedeutung ist.

Die Schwierigkeiten der Dosimetrie liegen, wie von Friedrich[3]) an anderer Stelle eingehend auseinandergesetzt, darin, daß die oben geschilderten physikalisch-chemischen und biologischen Reaktionen sehr verschiedene Wirkungskurven in Abhängigkeit von der Wellenlänge besitzen und bei einzelnen Wellenlängen auch qualitativ verschieden sein können.

Um eine Dosimetrie durchführen zu können, sind daher nur zwei Wege gangbar.

Der erste besteht darin, Meßinstrumente zu schaffen, deren spektrale Empfindlichkeit der Wirkungskurve der zu dosierenden Reaktion angepaßt ist. Dieser Weg ist für einige wenige Reaktionen, besonders für die Erythemreaktionen durch die Anwendung von Cadmium- und Selenzellen mit Filtern sowie durch die Verwendung

[3]) Strahlentherapie 63, 225, 1938.

photochemischer Prozesse mit Erfolg beschritten worden. Er hat für die Dosierung bei medizinischen Bestrahlungen besonders in der Heliotherapie große Bedeutung erlangt, da die Erythemerzeugung die gefährlichste Wirkung der Ultraviolettstrahlung ist, während schädliche Wirkungen bei Überdosierung z. B. mit langwelligem Ultraviolett nicht bekannt geworden sind. Allgemeingültigkeit dürfte jedoch dieser Weg nicht erlangen, da es sehr schwierig ist, durch Kombinationen von Photozellen bzw. photochemischen Vorgängen mit Filtern jeweils Meßgeräte herzustellen, deren spektrale Empfindlichkeit der jeweiligen Strahlenreaktion genau angepaßt ist. Dieser Weg wird sich nur für die wichtigsten Strahlungswirkungen durchführen lassen, wobei er allerdings besonders praktische Bedeutung besitzt.

Der andere Weg, um eine Dosierung durchzuführen, besteht darin, daß der zu dosierende Strahler zunächst genau spektral ausgemessen wird und hieraus durch Multiplikation mit der spektralen Wirkungskurve der zu dosierenden UV-Reaktion die Dosierung vorgenommen wird. Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren besteht darin, daß die genaue spektrale Ausmessung der Strahler sehr umständlich und zeitraubend ist, so daß dieser Weg für praktische Zwecke nicht in Betracht kommt. Es ist daher versucht worden, das Verfahren zu vereinfachen und statt der genauen spektralen Ausmessung in einzelnen Spektralgebieten vorzunehmen. Vom Comité International de la Lumiére sind hierfür die Gebiete UVA (400 bis 320 mμ) UVB (320 bis 280 mμ) und UVC (unter 280 mμ) vorgeschlagen worden.

Die Messung in solchen größeren Spektralgebieten braucht nicht mehr mit Hilfe von Monochromatoren oder Spektrographen durchgeführt zu werden, sondern kann mit Filtern erfolgen. Die Aussonderung der einzelnen Spektralgebiete kann im UV nur durch Filterdifferenzverfahren oder durch besondere Filterkombinationen, wie sie von Seitz[4]) und Krefft und Rößler[5]) entwickelt worden sind, vorgenommen werden. Solche Filterkombinationen ermöglichen zwar eine sehr einfache Ausführung der Messung der Gebiete A, B und C, wie dies beim Filterdifferenzverfahren z. B. bei der Methode von Coblentz oder bei dem von Friedrich und Fischer[6]) erweiterten Coblentzverfahren geschieht.

Noch wichtiger als die Frage der zu verwendenden Filter bzw. des Filterdifferenzverfahrens ist die Benutzung geeigneter Meßgeräte. Solche Meßgeräte müssen konstant in ihrer Empfindlichkeit, reproduzierbar in der Herstellung und einfach in der Bedienung sein. Diese Forderungen erfüllen die bisher verwandten Meßgeräte jeweils nur

---

[4]) Strahlentherapie 55, 598, 1936.
[5]) Zeitschrift für technische Physik 18, 1020, 1936.
[6]) Strahlentherapie 58, 94, 1937.

teilweise. Die Thermosäule bzw. das Bolometer besitzen zwar eine vollkommene Konstanz und Reproduzierbarkeit sowie auch eine vollkommen gleichmäßige Empfindlichkeit im Ultraviolett, liefern jedoch nur einen bei den praktisch vorliegenden Bestrahlungsstärken schwer meßbaren Strom. Hierzu kommt die Schwierigkeit der Ausschaltung der häufig bei UV-Strahlern, besonders bei Sonne- und Kohlebogenstrahlern, vorhandenen starken Ultrarotstrahlung, die den UV-Effekt völlig überdecken kann. Die letztere Schwierigkeit ist nicht vorhanden bei den meisten Vakuumphotozellen sowie bei den Selenphotoelementen und photochemischen Verfahren, deren langwellige Grenze im Sichtbaren liegt. Voraussetzung zur praktischen Verwendung in verschiedenen Ultraviolettspektralgebieten ist ein annähernd gleichmäßiger stetiger Verlauf der spektralen Empfindlichkeitskurve im UV. Eine absolut gleichmäßige Empfindlichkeit im ganzen UV ist dagegen nicht notwendig, da die Meßwerte durch Eichung des Gerätes in den verschiedenen Spektralgebieten mit einem Standardstrahler (UV-Normal) geeicht und so auf gleiche Empfindlichkeit bezogen werden können[7]).

Von den Vakuumphotozellen wären hierfür besonders Natrium- und Kaliumzellen geeignet, die jedoch nur wenig reproduzierbar in der Herstellung und nicht konstant über längere Zeit sind. Von den photochemischen Verfahren ist kein praktisch brauchbares Gerät mit einer annähernd gleichmäßigen Empfindlichkeitskurve im Ultraviolett bekannt, so daß mehrere Verfahren kombiniert werden müßten.

Am besten geeignet scheint auf Grund seines einfachen Aufbaues das Selenphotoelement, dessen spektrale Verteilung günstig verläuft und dessen zeitliche Konstanz und Reproduzierbarkeit in der Herstellung für den sichtbaren Spektralbereich als gut bekannt ist. Es ist von Krefft und Rößler[8]) zu UV-Messungen herangezogen worden. Seine Nachteile lagen in der geringen Empfindlichkeit unter 280 mμ und in der mangelnden Konstanz in diesem Gebiet. Trotz dieser Nachteile hat es sich besonders für relative Messungen außerordentlich bewährt, da die Ultrarotempfindlichkeit nur verschwindend gering ist und die Ströme bei den üblichen UV-Strahlern sowie bei der Sonne so groß sind, daß sie mit einem Zeiger- oder Lichtzeigerinstrument bequem gemessen werden können.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Eignung der Selenphotoelemente zur UV-Messung und Dosimetrie zu untersuchen und wenn möglich, die Empfindlichkeit im kurzwelligen UV zu erhöhen sowie die Konstanz zu verbessern.

---

[7]) Henschke und Schulze, Strahlentherapie 63, 235, 1938.

[8]) l. c.

b) Vorliegende Untersuchungen an Selenphotoelementen.

Selenphotoelemente mit schichtenförmigem Aufbau wurden zuerst von Fritts[9]) hergestellt. Die ersten technisch brauchbaren Zellen dieser Art stammen von Falkenthal[10]), Bergmann[11]) und Lange[12]).

Über die Genauigkeit von Messungen mit Selenphotoelementen liegen zahlreiche Arbeiten vor, von denen jedoch die älteren als überholt gelten können. Umstritten ist vor allem die Frage der Alterung und Ermüdung, also der irreversiblen und reversiblen Empfindlichkeitsänderungen. Bergmann und Pelz[13]) beobachteten bei Dauerbelichtung mit mittleren Beleuchtungsstärken (bis 3000 Lux) in 21 Tagen Änderungen des Photostromes um 0 bis 4 %, der Photospannung um 5 bis 20 %. Behrendt[14]) untersuchte die Eigenschaften von Electrocell-Lichtelementen, die er je nach Herstellungsart in 5 Typen einteilt. Eine dieser Typen (Typ 1 in der zitierten Arbeit) zeigte sich ermüdungsfrei innerhalb 0,3 % und arbeitete im Kurzschlußstrombereich proportional der Beleuchtungsstärke bis mindestens 10 000 Lux.

In der vorliegenden Arbeit wurden diese als ermüdungsfreie oder Linearzellen bezeichneten Photoelemente benutzt.

II. Versuche an gewöhnlichen Selenphotoelementen.

Es wurden zunächst die gewöhnlichen im Handel befindlichen Selenphotoelemente auf ihre Eignung zur UV-Messung untersucht. Benutzt wurden 30 Elemente der Firma Electrocell[15]) von 32 mm Durchmesser, die aus einer Eisengrundplatte von 1 mm Stärke, einer Selenschicht, einer aufgestäubten Platinschicht und einer Schutzlackschicht bestanden. Die Größe von 32 mm Durchmesser wurde gewählt, weil hierbei die beste Proportionalität des Stromes mit der Belichtung vorhanden ist. Die Zellen wurden in besonderen Fassungen angeordnet (vgl. Bild 5, ohne Quarzfenster), die hinten Bananenstecker besaßen und so an einem Halter leicht gegeneinander ausgewechselt werden konnten. Der innere Widerstand der einzelnen Zellen (Tab. 1) ist recht verschieden. Bei Benutzung des zu allen Messungen herangezogenen verhältnismäßig hochohmigen Multiflex-

---

[9]) Ch. Fritts, Amer. Journ. of Science III, 26, 465, 1883.

[10]) Pat.-Anm. 21 g F 1536 (29).

[11]) L. Bergmann, Phys. Zeitschr. 32, 286, 1931.

[12]) B. Lange, Mineral. u. Petrograph. Mitt. 41, 435, 1931.

[13]) L. Bergmann u. St. Pelz, Zeitschr. f. techn. Phys. 18, 177, 1937.

[14]) W. Behrendt, Zeitschr. f. techn. Phys. 19, 92, 1938.

[15]) Der Firma Electrocell danke ich bestens für die Überlassung der Selenphotoelemente sowie insbesondere Herrn Dr. Behrendt für manchen Rat und Unterstützung.

galvanometers (Empfindlichkeit 5×10^{-9} Amp./Sktl., innerer Widerstand 1500 Ohm) sind die gemessenen Ströme nicht Kurzschlußströme und daher abhängig vom Instrumentenwiderstand. Die Umschaltung auf verschiedene Empfindlichkeiten wurden nach Bild 1 so vor-

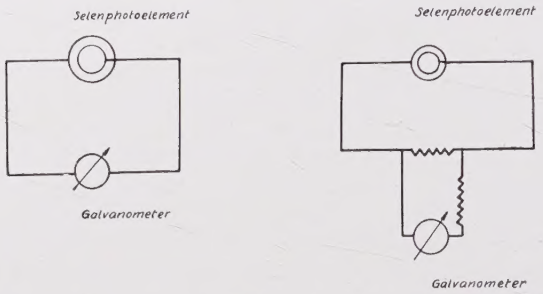

Bild 1. Schaltung der Selenphotoelemente bei voller und herabgesetzter Empfindlichkeit.

genommen, daß der Gesamtwiderstand konstant blieb. Versuche mit verschiedenen Bestrahlungsstärken, die durch Veränderung des Abstandes erzeugt wurden, zeigten, daß Proportionalität innerhalb der Meßfehlergrenze von ± 2 % vorhanden war.

Tabelle 1.
Innerer Widerstand der gewöhnlichen unbelichteten Selenphotoelemente.

Nr. der Zelle	Widerstand in Ω	Nr. der Zelle	Widerstand in Ω
1	22 $\times 10^3$	16	18
2	20	17	31
3	28	18	23
4	28	19	30
5	32	20	24
6	12,5	21	3,2
7	40	22	10
8	26	23	4,7
9	21	24	21,7
10	36	25	17,7
11	18	26	17
12	36	27	24
13	23	28	40
14	47	29	13
15	20		

a) Mittlere relative spektrale Verteilung.

Die einzelnen Selenphotoelemente wurden nach Vorversuchen mit Filtern an einem großen Doppelmonochromator nach van Cittert auf ihre spektrale Verteilung hin ausgeeicht. Als Strahlungsquelle wurde hierbei das UV-Normal benutzt, das direkt vor dem Eintrittsspalt des Monochromators angebracht war. Eintrittsspalt und Mittelspalt wurden 0,5 mm weit geöffnet, nachdem eine eingehende Aus-eichung ergeben hatte, daß hierbei genügende spektrale Reinheit erreicht wird. Der Halter für die Selenphotoelemente befand sich direkt hinter dem vollgeöffneten Austrittsspalt. Die Messung der einzelnen Zellen wurde so vorgenommen, daß bei einer Wellenlänge sämtliche 30 Zellen zweimal durchgemessen wurden. Gleichzeitig wurde mit einer großen Flächenthermosäule nach Moll, deren Empfangsfläche sich in der gleichen Entfernung vom Spalt wie die lichtempfindliche Schicht der Selenphotoelemente befand, die Bestrahlungsstärke gemessen (s. Bild 1a).

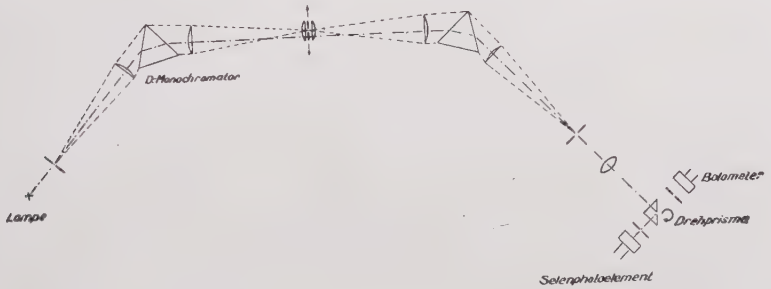

Bild 1 a. Optische Apparatur.

In Bild 2 ist die relative spektrale Verteilung der Mittelwertung der 30 Photoelemente wiedergegeben. Es zeigt sich ein stetiger Verlauf und im Gebiet von 400 bis 315 mμ nur eine Empfindlichkeitsabnahme von etwa 20 %. Im weiteren Verlauf nimmt die Empfindlichkeit dann sehr rasch ab, unter 260 mμ ist kein Strom mehr festzustellen.

b) Unterschiede einzelner Photoelemente in der relativen spektralen Verteilung.

In Tabelle 2 sind die Abweichungen der einzelnen Selenphotoelemente für jeden Meßpunkt der in Bild 2 dargestellten Kurve angegeben, wobei der Mittelwert für diesen Meßpunkt gleich 100 gesetzt ist und außerdem alle Photoelemente auf gleiche Absolutempfindlichkeit bei 365 mμ umgerechnet sind. Es zeigt sich, daß im Sichtbaren

Tabelle 2.

Abweichungen der gewöhnlichen Selenphotoelemente von der relativen spektralen Verteilung (s. Bild 2) in relativem Maß.

Nr. d. Zelle	577 mμ	546 mμ	492 mμ	436 mμ	405 mμ	365 mμ	334 mμ	313 mμ	302 mμ	297 mμ	280 mμ
1	101,4	101,4	104,4	102,6	101,7	100,0	99,6	96,3	95,9	98,5	89,8
2	103,1	102,1	105,3	100,8	100,9	100,0	102,1	101,0	101,0	103,4	107,3
3	102,4	101,1	104,0	99,7	100,3	100,0	101,6	102,8	105,2	107,0	115,0
4	100,2	100,7	101,7	101,9	101,1	100,0	99,8	99,9	97,5	93,1	84,7
5	101,9	100,0	102,0	100,0	101,0	100,0	102,1	101,9	103,1	104,5	107,2
6	105,9	106,2	108,5	106,9	103,2	100,0	98,5	93,9	93,6	94,9	93,6
7	105,0	103,8	110,0	104,5	100,9	100,0	102,5	100,5	99,4	96,1	91,1
8	99,3	97,5	101,0	98,6	99,1	100,0	99,9	100,3	99,1	97,7	98,0
9	101,2	100,3	101,5	99,4	99,4	100,0	99,2	100,2	97,7	96,3	92,6
10	100,3	99,8	101,3	100,0	100,8	100,0	98,2	100,6	97,3	94,0	85,0
11	98,2	97,7	90,0	98,1	98,2	100,0	98,6	104,5	106,0	107,5	108,5
12	100,3	100,3	96,5	101,1	100,7	100,0	100,2	100,2	98,6	94,2	90,6
13	98,8	98,5	90,3	97,3	95,2	100,0	93,5	106,1	109,7	113,0	133,0
14	105,1	104,0	105,5	105,3	106,0	100,0	104,6	96,5	92,9	91,5	81,6
15	102,6	102,3	103,4	104,0	103,0	100,0	101,7	96,7	93,3	91,6	86,7
16	105,5	104,0	108,8	104,7	105,2	100,0	104,8	103,8	109,2	117,0	155,2
17	98,3	98,0	94,0	99,1	101,3	100,0	99,7	98,5	95,6	93,4	80,8
18	96,0	96,5	95,2	97,1	98,1	100,0	97,7	98,5	97,4	93,6	84,0
19	95,0	95,2	90,8	95,5	96,0	100,0	96,6	101,7	102,1	101,0	97,7
20	94,2	94,2	93,7	96,5	98,5	100,0	100,9	98,1	99,3	100,1	93,5
21	109,8	110,5	112,5	103,7	99,0	100,0	97,0	96,4	96,4	94,1	89,5
22	98,0	98,1	97,4	98,3	96,6	100,0	97,4	99,3	98,6	97,9	92,5
23	98,8	99,5	96,5	98,6	99,5	100,0	99,0	97,0	96,9	97,7	94,5
24	98,1	101,5	107,3	103,3	102,1	100,0	103,5	99,4	102,3	104,1	109,8
25	99,7	100,6	102,3	97,0	96,4	100,0	97,2	102,1	106,3	115,3	146,1
26	96,6	98,5	98,1	99,0	99,9	100,0	99,2	99,3	99,2	94,7	86,9
27	95,6	97,6	94,1	96,1	97,5	100,0	96,7	98,9	98,1	96,1	91,4
28	96,1	96,9	99,1	97,3	98,8	100,0	104,1	104,5	110,5	116,9	145,3
29	97,4	99,0	97,5	99,1	101,0	100,0	102,0	96,9	97,0	96,5	89,0
30	95,3	96,5	94,5	97,3	98,5	100,0	101,0	101,4	101,3	100,3	98,6

die Abweichungen nicht mehr als ± 10 % betragen, während im kurzwelligen Ultraviolett die Abweichungen immer größer werden und bei den letzten Meßpunkten bei 280 mμ sehr erheblich sind. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß alle Zellen gleich alt waren und nach Möglichkeit stets gleich lange der UV-Strahlung ausgesetzt waren.

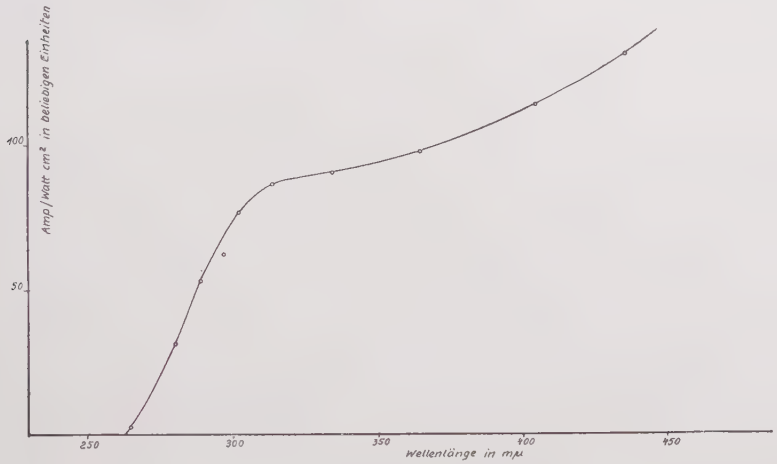

Bild 2. Mittlere relative spektrale Verteilung der gewöhnlichen Selenphotoelemente.

c) Unterschiede einzelner Photoelemente in der Lichtausbeute.

Neben den Verschiedenheiten der relativen spektralen Verteilung sind auch die Verschiedenheiten der Lichtausbeute von Interesse. Die Werte für die Wellenlänge 365 mμ sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Reproduzierbarkeit in der Herstellung, verglichen mit Vakuumzellen, eine recht gute ist.

d) Alterung (zeitliche Konstanz).

Besonders wichtig für die Frage der Verwendbarkeit zur Dosimetrie war die Untersuchung der Konstanz der Photoelemente. Zunächst wurde der Einfluß des Lagerns im Dunkeln bei Zimmertemperatur geprüft. Im Laufe von zwei Monaten konnte in Vergleichsmessungen mit der Thermosäule kein Einfluß in der relativen spektralen Verteilung wie auch in der Absolutausbeute festgestellt werden. Ebenso gab die mehrtägige Einwirkung von Temperaturen von 70°, wie sie bei Bestrahlung mit starken Ultrarotstrahlern vorkommen können, keine Veränderungen innerhalb ± 2 %.

Tabelle 3.

Absolute Abweichungen der Stromausbeute der gewöhnlichen Selenphotoelemente bei 365 mμ.

Nr. der Zelle	Amp. pro Watt/cm² in relativem Maß
1	100,1
2	104,4
3	100,4
4	106,9
5	107,8
6	88,9
7	97,3
8	106,2
9	103,0
10	107,1
11	107,4
12	112,7
13	97,8
14	96,6
15	94,5
16	86,1
17	111,0
18	107,1
19	112,4
20	102,9
21	72,3
22	90,7
23	91,1
24	98,7
25	95,5
26	95,5
27	100,9
28	95,8
29	110,0
30	100,4
Mittelwert.....	**100,0**

Dagegen zeigt sich eine wesentliche Änderung der spektralen Verteilung wie auch der Absolutausbeute bei Bestrahlung mit UV. Bild 3 gibt die Veränderung nach verschieden langer Bestrahlung

als Kurve der Mittelwerte von fünf Photoelementen wieder. Als Strahler wurde hierbei das UV-Normal in einer Entfernung von 50 cm verwandt.

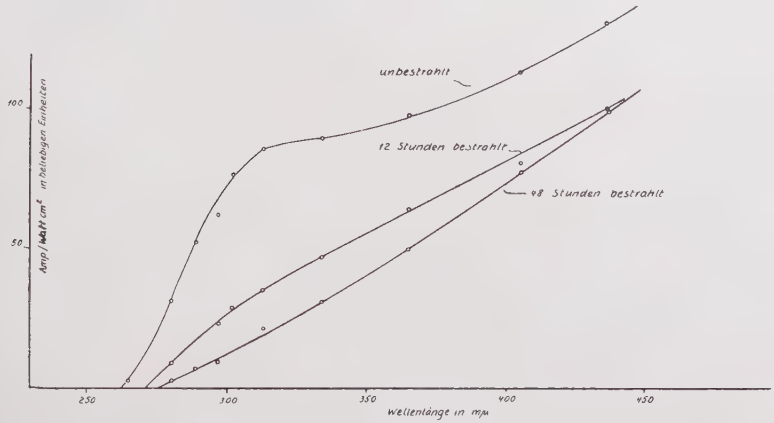

Bild 3. Änderung der spektralen Verteilung von gewöhnlichen Selenphotoelementen bei Bestrahlung.
[Mittelwerte aus Versuchen mit 5 Photoelementen.]

III. Verbesserung der Selenphotoelemente zur UV-Messung.

In der vorliegenden Form sind also die Selenphotoelemente zur exakten UV-Messung nicht brauchbar, da erstens die Unterschiede in der relativen spektralen Empfindlichkeit zu groß und zweitens die Konstanz bei der Bestrahlung gering und drittens eine Messung im UV unter 270 mμ nicht möglich ist.

Es wurde nun vermutet, daß sowohl die geringe Empfindlichkeit im kurzwelligen UV wie auch die Alterung der Photoelemente bei der Bestrahlung und auch die Unterschiede in der relativen spektralen Verteilung durch die Lackschicht nicht zustande kommt, da alle bekannten Lacke das UV unter 280 mμ stark absorbieren und ebenfalls bei der Bestrahlung altern.

Diese Vermutung konnte gestützt werden durch die Messung der Obsorption des Lackes, die in Bild 4 wiedergegeben ist. Die Absorptionskurve entspricht in ihrem Verlauf fast der in Bild 2 dargestellten Empfindlichkeitskurve, so daß zu hoffen war, daß durch

Ausschaltung des Einflusses der Lackabsorption die Empfindlichkeit im kurzwelligen UV wesentlich vergrößert werden konnte. Der Lack zeigte ebenfalls starke Alterung bei Bestrahlung (s. Bild 4 Kurve II).

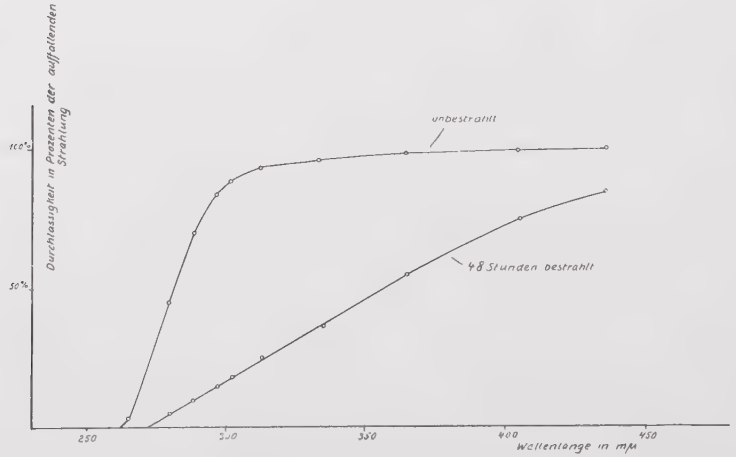

Bild 4. Spektrale Durchlässigkeit des Lacks und ihre Änderung bei Bestrahlung.

Es wurde daher versucht, unlackierte Selenphotoelemente zu verwenden. Zum Schutz gegen Verletzung und Feuchtigkeit, die erfahrungsgemäß einen bedeutenden Einfluß besitzen, wurden sie mit

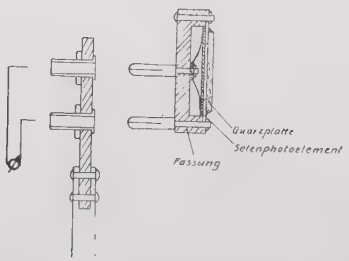

Bild 5. Konstruktion des verbesserten Selenphotoelementes.

einer Quarzplatte bedeckt und luftdicht abgekittet. Die Konstruktion eines solchen zur UV-Messung verbesserten Selenphotoelements ist in Bild 5 dargestellt. Mit diesen Photoelementen wurden die mit den gewöhnlichen Photoelementen angestellten Versuche wiederholt.

Tabelle 5.

Abweichungen der verbesserten Selenphotoelemente von der relativen spektralen Verteilung (s. Bild 6) in relativem Maß.

Nummer der Zelle	577 mμ	546 mμ	436 mμ	405 mμ	365 mμ	334 mμ	313 mμ	302 mμ
41	90,0	90,9	94,5	96,2	100,0	102,1	105,7	108,0
43	93,5	94,0	93,8	97,4	100,0	99,9	101,9	102,1
35	96,7	96,1	98,0	98,8	100,0	98,9	101,1	101,8
44	95,0	95,5	98,1	98,0	100,0	102,0	105,0	105,7
40	96,5	96,1	97,6	99,1	100,0	102,0	102,9	103,2
46	110,0	108,8	106,1	103,7	100,0	97,4	93,6	92,2
47	96,8	97,0	99,6	99,4	100,0	101,0	102,3	103,3
48	100,1	100,6	100,6	100,5	100,0	101,9	100,6	100,5
49	125,0	122,7	113,1	108,3	100,0	96,8	87,3	85,0
50	101,1	101,4	100,7	100,7	100,0	98,0	96,4	93,9

Nummer der Zelle	297 mμ	289 mμ	280 mμ	265 mμ	254 mμ	248 mμ	240 mμ	226 mμ
41	108,6	109,2	110,6	113,2	115,7	117,3	118,8	118,4
43	103,0	103,6	103,0	104,0	104,3	104,0	104,0	105,1
35	102,0	101,8	102,3	103,0	102,3	101,2	102,0	102,3
44	107,2	106,8	109,0	111,5	113,7	113,3	117,0	114,5
40	102,9	103,5	103,4	103,7	103,8	105,1	105,9	106,2
46	91,1	89,9	88,3	86,4	85,0	84,3	82,6	82,2
47	103,0	103,8	103,0	105,2	105,5	105,5	105,5	105,0
48	101,1	101,2	101,1	100,0	98,6	98,6	95,5	96,0
49	83,8	83,8	81,7	76,4	74,5	75,0	75,0	74,5
50	93,6	92,0	92,5	89,9	89,3	87,5	83,8	85,5

IV. Versuche an verbesserten Selenphotoelementen.

a) Mittlere relative spektrale Verteilung.

In der gleichen Weise, wie auf Seite 9 beschrieben, wurde die relative spektrale Verteilung von zehn verbesserten Selenphotoelementen bestimmt. Die Mittelwertskurve ist in Bild 6 wieder-

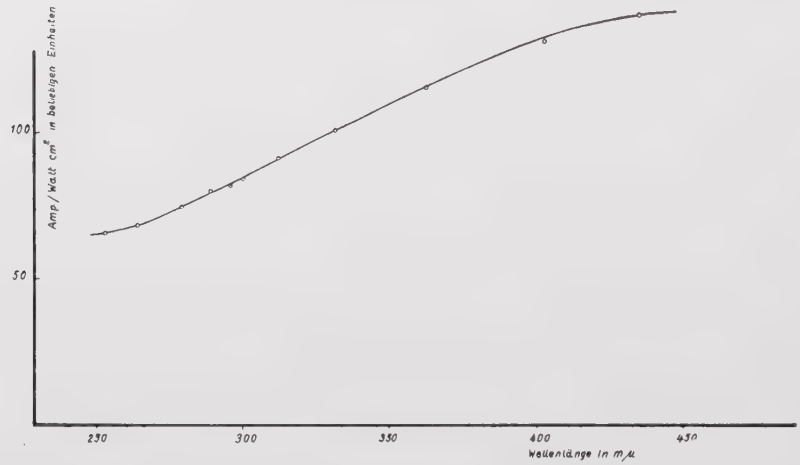

Bild 6. Mittlere spektrale Verteilung der verbesserten Selenphotoelemente.

gegeben. Das unlackierte Selenphotoelement besitzt danach noch eine erhebliche Empfindlichkeit im kurzwelligen UV. Da die Empfindlichkeitskurve stetig verläuft und der Abfall zum Kurzwelligen hin nicht allzu stark ist, sind diese Selenphotoelemente ihrer spektralen Verteilung nach zur UV-Messung brauchbar.

b) Unterschiede einzelner verbesserter Photoelemente in der relativen spektralen Verteilung.

Ebenfalls wurden die Unterschiede von der relativen spektralen Verteilung für die verbesserten Photoelemente bestimmt. Im Sichtbaren ergeben sich wieder nur maximale Abweichungen von etwa $\pm$ 10 %, bezogen auf die Empfindlichkeit bei 365 mμ. Im kurzwelligen UV sind die Abweichungen bei 280 mμ ganz erheblich geringer als bei den gewöhnlichen, lackierten Selenphotoelementen. Die großen Verschiedenheiten bei letzteren dürfte auf die verschiedene Auftragsdicke des Lackes zurückzuführen sein. Bei noch kürzeren Wellenlängen werden die Unterschiede auch bei den verbesserten Photoelementen größer, so daß zu folgern ist, daß noch andere Faktoren

Tabelle 4.

Innerer Widerstand der verbesserten Selenphotoelemente.

Nr. der Zelle	Innerer Widerstand in Ω
41	$2{,}39 \times 10^3$
43	5,34
35	15,84
44	30,00
40	18,80
46	23,00
47	29,20
48	5,05
49	20,60
50	2,86

vorhanden sind, die die Verschiedenheiten der spektralen Verteilung im UV bedingen. Das Platin ist sicher nicht dafür verantwortlich zu machen, da Platin ganz gleichmäßig im UV absorbiert[16]).

Für praktische Zwecke dürften jedoch diese Photoelemente den meisten Anforderungen genügen, besonders, da der Verlauf der Empfindlichkeitskurve glatt ist. Allerdings ist eine Eichung der Photoelemente nicht zu umgehen, da doch Verschiedenheiten in der spektralen Verteilung bis zu 25 % vorkommen.

Tabelle 6.

Absolute Abweichungen der Stromausbeute der verbesserten Selenphotoelemente bei 365 mμ.

Nr. der Zelle	Amp. pro Watt/cm² in relativem Maß
41	117,0
43	87,0
35	109,0
44	111,0
40	105,0
46	106,4
47	109,0
48	79,1
49	85,2
50	90,7
Mittelwert	**100,0**

[16]) Zu denken wäre vielleicht noch an die Absorption des Selens selbst.

c) Absolute Abweichungen.

In Tabelle 6 sind weiter die absoluten Abweichungen der Stromausbeute der verbesserten Selenphotoelemente bei 365 mμ angegeben, die denen der gewöhnlichen Photoelemente (Tabelle 3) entsprechen.

d) Alterung (zeitliche Konstanz).

In der gleichen Weise, wie auf Seite 13 geschildert, wurde auch die Konstanz bei Lagerung, Temperaturerhöhung und Bestrahlung geprüft. Bei Lagerung und Temperaturerhöhung ergaben sich keine Veränderungen; der Einfluß von UV-Bestrahlung ist in Bild 7 dar-

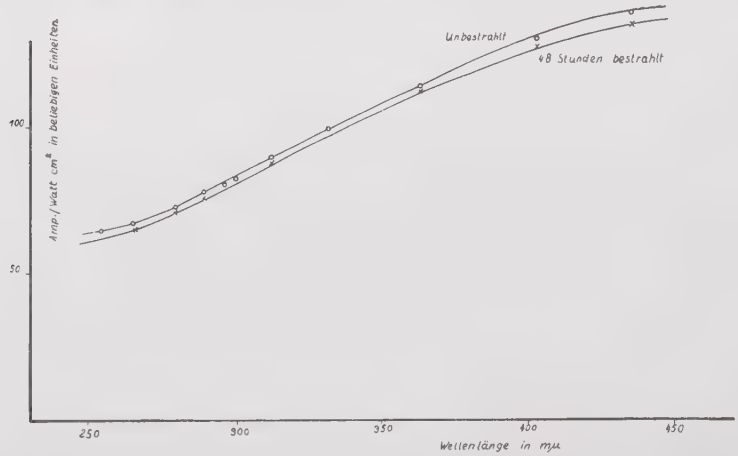

Bild 7. Änderung der spektralen Verteilung von verbesserten Selenphotoelementen bei Bestrahlung.

gestellt. Wieder zeigt sich eine geringe Alterung, so daß hierbei ebenfalls noch ein Faktor außer dem Lack wirksam sein muß. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Bestrahlungsstärke hierbei außerordentlich hoch waren. Für die Praxis dürfte daher die hier verwandte Konstruktion ausreichen. Es sollte jedoch stets auf Schutz vor unnötiger Bestrahlung geachtet werden.

V. Filter.

Es wurden weiter alle für die Kombination mit Photoelementen zur UV-Dosimetrie geeignet erscheinenden Glas- und Flüssigkeitsfilter untersucht. Die Auswahl der geeignetsten Filter ist in Bild 8 zusammengestellt.

a) Filterkombinationen mit ausschließlicher Durchlässigkeit im Ultraviolett.

In Bild 8 oben sind die Durchlässigkeitskurven der geeignetsten Filterkombinationen angegeben, die durch einfaches Vorschalten die Messung in dem betreffenden Spektralgebiet gestatten. Die Filter 1 bis 4 sind die von Krefft und Rößler angegebenen, das Filter 5 wurde neu hinzugenommen und besteht aus einem UG 5-Glas (2 mm) und einem Chlorgasfilter von 20 mm Dicke.

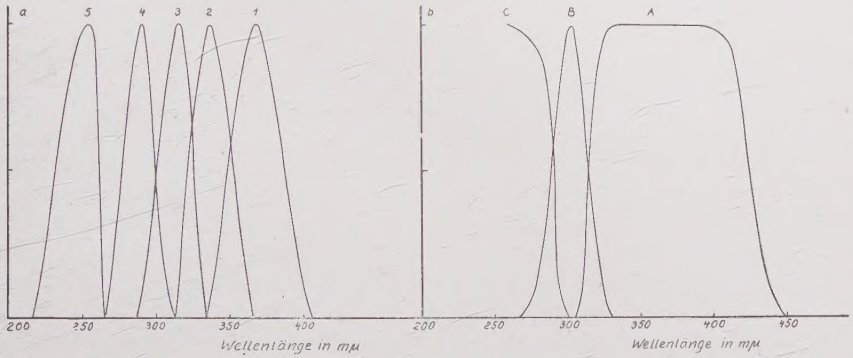

Bild 8. Relative spektrale Verteilung der Filterkombinationen (a) und des Filterdifferenzverfahrens nach Coblentz (b).

Nr.	Filterkombination	Wellenlänge Schwerpunkt	Spektralbereich 5% d. Max.	Halbwertsbreite	Durchlässigkeit im Max.
1	UG 2 (2 mm) + GG 2 (2 mm) + Kupfersulfat (20 mm)	369 mμ	336—404 mμ (68)	346—390 mμ (44)	21 % (365 mμ)
2	Salpetersäure (10 mm) + Kobaltsulfat — Nickelsulfat (10 mm) + TV 2607 (Osram)	337 mμ	314—364 mμ (50)	324—350 mμ (26)	17,5 % (334 mμ)
3	Kaliumbichromat (10 mm) + Kobaltsulfat — Nickelsulfat (10 mm) + TV 2607	313 mμ	291—333 mμ (42)	305—324 mμ (19)	26,5 % (313 mμ)
4	Pikrinsäure (10 mm) + Kobaltsulfat — Nickelsulfat (10 mm) + TV 2607	290 mμ	266—314 mμ	273—302 mμ (29)	8 % (289 mμ)
5	2 × Chlorgasfilter (20 mm) + UG 5 (2 mm)	245 mμ	— 265 mμ	— 259 mμ	34 % (254 mμ)

Bezeichnung	Wellenlängen Schwerpunkt	Spektralbereich 5 % d. Max.	Halbwertsbreite
UVA	373 mμ	310—443 mμ (133)	316—430 mμ (114)
UVB	301 mμ	275—324 mμ (49)	288—316 mμ (28)
UVC	—	—	—

b) Filterdifferenzverfahren.

Weiter sind in Bild 8 unten die Durchlässigkeitskurven des Filterdifferenzverfahrens nach Coblentz in der erweiterten Form von Friedrich und Fischer[17]) wiedergegeben. Das Verfahren läßt sich mit den Selenphotoelementen weitaus besser als mit der Thermosäule durchführen, da die Ströme sehr viel größer sind und die Ultrarotstrahlung nicht stört. Die spektrale Abhängigkeit des Selenphotoelementes ist innerhalb eines engen Spektralgebietes zu vernachlässigen. Zweckmäßig ist es allerdings, wegen der nicht ganz übereinstimmenden relativen spektralen Empfindlichkeit zweier Selenphotoelemente nur ein Selenphotoelement zu benutzen und den Ausschlag des Instrumentes elektrisch zu kompensieren. Mit dem Multiflex-Lichtzeigerinstrument ist auch eine mechanische Kompensation (Nullpunktverstellung) möglich.

Zweckmäßig ist es, bei allen diesen Messungen die Strahlungsstärke des zu untersuchenden Strahlers auf die Strahlungsstärke des UV-Normals zu beziehen und das ganze Gerät jeweilig mit dem UV-Normal zu eichen, wodurch auch gleichzeitig eine Kontrolle aller Meßbedingungen erfolgt. Geht man so vor, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung im Endergebnis bei Verwendung des Thermoelements oder des Selenphotoelementes.

Die in Bild 8 unten angeführten Filter zum Differenzverfahren sind in der Handhabung infolge der Zusatzfilter etwas umständlich, jedoch international empfohlen. Es ist daher auf die Wiedergabe von einfacheren Filterdifferenzverfahren verzichtet worden.

[17]) l. c.

Zusammenfassung.

Versuche an gewöhnlichen Selenphotoelementen zeigten, daß im Gegensatz zum Sichtbaren ihre spektrale Verteilung im UV sehr verschieden ist, ihre Empfindlichkeit nur bis 260 mμ reicht und sie bei UV-Bestrahlung sehr stark altern. Als Hauptgrund hierfür konnte das Verhalten der auf den Selenphotoelementen befindlichen Lackschicht festgestellt werden.

Luftdicht verschlossene, unlackierte Photoelemente mit Quarzfenstern stimmen dagegen in ihrer relativen spektralen Verteilung hinreichend überein, sind genügend empfindlich auch im kurzwelligen UV und genügen den praktischen Anforderungen nach Konstanz bei Bestrahlung.

In Verbindung mit einfachen Filterkombinationen oder mit Filterdifferenzverfahren sind diese Selenphotoelemente zur UV-Messung und Dosierung, soweit keine extremen Ansprüche an Genauigkeit gestellt werden, geeignet.

Die Arbeiten wurden 1937/38 im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. W. Friedrich, danke ich bestens für sein stetes Interesse und großzügige Bereitstellung der Mittel. Den Herren Dr. Henschke und Dr. Schulze bin ich für die Anregung zur Arbeit und ihren Rat und Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Tsao Siu-Mou, wurde am 14. Juli 1910 in Changsha, China, als dritter Sohn des chinesischen Staatsbeamten Tsao Ten-Kiu und seiner Ehefrau Yi, geb. Hsü, geboren. Von 1915 ab besuchte ich die Tsu-Yi-Volksschule in Changsha, wo ich sie 1921 absolvierte. Darauf trat ich in das Wen-Yi-Gymnasium in Changsha ein, in welchem ich im Sommer 1927 mein Zeugnis der Reife erlangte. Von 1929 bis 1931 studierte ich an der Technischen Hochschule zu Tokio. Seit Januar 1934 bin ich in Deutschland und verbrachte seit 1934/35 9 Semester an den Universitäten Leipzig und Berlin.